

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]With a near-infrared luminescence fluorescent substance with a perovskite crystal structure which consists of a rare earth aluminum oxide, in $\text{RAIO}_3\text{:xCr}$, however this formula, R contains any of Y, La, or Gd they are, and the range of x has a molecular formula in $0.0005 \leq x \leq 0.008$.

[Claim 2]In a manufacturing method of a near-infrared luminescence fluorescent substance, mix a rare earth compound, an aluminium compound, and a chromium compound, build a mixture, and said mixture is calcinated, It is a manufacturing method which consists of considering it as a rare earth aluminum oxide containing chromium, and in $\text{RAIO}_3\text{:xCr}$, however this formula, as for a molecular formula of said rare earth aluminum oxide, R contains any of Y, La, or Gd they are, and the range of x is in $0.0005 \leq x \leq 0.008$.

[Claim 3]With a cathode-ray tube containing a near-infrared luminescence fluorescent substance which consists of a rare earth aluminum oxide with a perovskite crystal structure. In $\text{RAIO}_3\text{:xCr}$, however this formula, R contains any of Y, La, or Gd they are, and the range of x has a molecular formula of said rare earth aluminum oxide in $0.0005 \leq x \leq 0.008$.

[Claim 4]It consists of a cathode-ray tube and a liquid crystal light valve containing a hydrogenated-amorphous-silicon photo conductor, Said cathode-ray tube contains a near-infrared luminescence fluorescent substance with a perovskite structure which consists of a rare earth aluminum oxide, In $\text{RAIO}_3\text{:xCr}$, however this formula, R contains any of Y, La, or Gd they are, and the range of x has a molecular formula of said rare earth aluminum oxide in $0.0005 \leq x \leq 0.008$.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-286171
(43)Date of publication of application : 31.10.1995

(51)Int.Cl. C09K 11/80
C09K 11/08

(21)Application number : 06-196043 (71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD
(22)Date of filing : 27.07.1994 (72)Inventor : TAMAOKI HIROTO
MAACHIN ROBAATO ROISU

(30)Priority
Priority number : 93 104307 Priority date : 09.08.1993 Priority country : US

(54) RARE EARTH METAL-ALUMINUM OXIDE FLUORESCENT MATERIAL EMITTING NEAR INFRARED RAYS, PRODUCTION OF THE FLUORESCENT MATERIAL AND CATHODE-RAY TUBE AND LIQUID CRYSTAL LIGHT VALVE PRODUCED BY USING THE FLUORESCENT MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a fluorescent material emitting near infrared rays and having a spectral output effectively meeting the response spectrum of a hydrogenated amorphous silicon photoconductor.

CONSTITUTION: This fluorescent material emitting near infrared rays is composed of a rare earth metal aluminum oxide having a perovskite structure and expressed by a molecular formula $RAIO_3 \cdot xCr$ (R is Y, La or Gd; $0.0005 \leq x \leq 0.008$).

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the rare earth aluminum oxide fluorescent substance of chromium activation near-infrared luminescence, and its manufacturing method. Since the above-mentioned fluorescent substance emits light, in a cathode-ray tube, the near infrared which suits the response spectrum of the hydrogenated-amorphous-silicon photo conductor used for a liquid crystal light valve can be used for it.

[0002]

[Description of the Prior Art]The fluorescent substance which takes out an electromagnetic wave with a wavelength of not less than about 600 nm is already known. The fluorescent substance which shall be about 600 nm in luminous wavelength did not not much have practical value as compared with the luminescent material used for the display of television, a radar, etc., and the photograph luminescent material used as a fluorescent substance for lamps.

[0003]Applying the fluorescent substance light which carries out luminescence with a wavelength of not less than about 600 nm to the laser field containing an optical-pumping laser material is indicated to U.S. Pat. No. 3,725,811 and No. 3,715,683. The fluorescent substance which carries out fluorescence to the 700 to 800-nm wavelength area indicated to be a near infrared region in this specification came to be used for the cathode-ray tube which are some liquid crystal light valves recently. [RD SID(s), such as sterling International . symposium Die zeste OBU Technical paper . "amorphous silicon photo conductor. used video REITO Liquid crystal light valve . Vol. 1,327 - 329 pages of XX(s) . 1990 R.D. Sterling et al., SIDInternational Symposium Digest of Technical Papers, "Video-Rate Liquid Crystal Light Valve Using an Amorphous Sillicon Photconductor, "Vol. XXI, and pp. 327-329(1990)] ("Sterling et al.") Reference.

[0004]It is light amplifier when a liquid crystal light valve is explained briefly. Light amplifier has attracted attention as high-definition television (HDTV) and an object for large-sized projection screens. The liquid crystal light valve is provided with what combined the cathode-ray tube, the hydrogenated-amorphous-silicon (α -Si:H) photo conductor, and the liquid crystal for image addressing systems. A liquid crystal light valve can be manufactured by the method indicated by U.S. Pat. No. 4,799,773, No. 4,191,452, No. 4,019,807, etc. The fluorescent substance used for a cathode-ray tube belongs to the emission spectrum which fitted the α -Si:H photo conductor optically. The emission spectrum of a fluorescent substance depends for the efficiency of the whole device on which suits the response spectrum of an α -Si:H photo

conductor well greatly. Alpha-Si:H serves as various response spectra according to thickness, other physical parameters, and a chemical parameter. The measured value of the response spectrum of alpha-Si:H which sterling (Sterling et al.) etc. used is shown in drawing 1. It turns out that the fluorescent substance used for a cathode-ray tube needs to make an emission spectrum a near infrared region with this measured value. In addition to this, character, like stable thermally under that damping time is short and a severe driving condition and physically being the thing and mean particle diameter is suitable for high resolution is needed for the fluorescent substance used for the cathode-ray tube of a liquid crystal light valve.

[0005]Chromium using aluminum oxides, such as a ruby, as a parent, and carrying out fluorescence to red thru/or a near infrared region is known from before. The rare earth aluminum oxide garnet is known as the suitable host crystal to activators for red light, such as samarium, europium, and chromium. Using aluminum and a garnet coactivation fluorescent substance for the cathode-ray tube of a liquid crystal light valve is indicated in the latest U.S. Pat. No. 5,140,499 and the gazette of No. 5,202,777.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Luminescence of the fluorescent substance indicated in these gazettes suits the response spectrum of an alpha-Si:H photo conductor quite well as compared with the conventional fluorescent substance, and is said to have improved the performance of a liquid crystal light valve by using this. However, a fluorescent substance which matches the response spectrum of an alpha-Si:H photo conductor still better is desired.

[0007]The purpose of this invention is to provide the near-infrared luminescence fluorescent substance which has spectrum outputs which suit in the response spectrum of a hydrogenated-amorphous-silicon photo conductor effectively. The light emission peak of that near infrared region has an advantage of the near-infrared luminescence fluorescent substance of this invention in it being mostly in agreement with the absorption peak of an alpha-Si:H photo conductor.

[0008]Another purpose of this invention is to provide a near-infrared luminescence fluorescent substance with damping time required in order to use it for the cathode-ray tube of a liquid crystal light valve.

[0009]Another purpose of this invention is to provide a near-infrared luminescence fluorescent substance with mean particle diameter required in order to use it for the cathode-ray tube of a liquid crystal light valve.

[0010]Purpose of this invention another again is to provide the process of the near-infrared luminescence fluorescent substance which can be used for the cathode-ray tube of a liquid crystal light valve.

[0011]

[Means for Solving the Problem]The purpose of this invention and an advantage which were mentioned above, and the other purpose and an advantage are acquired with a near-infrared luminescence fluorescent substance with the roughly following structures.

[0012]A rare earth aluminum oxide of a perovskite crystal structure expressed with the following molecular formula.

RAIO_3 : In xCr , however this formula, R contains any of Y, La, or Gd they are, and the range of x is in $0.0005 \leq x \leq 0.008$.

[0013]Furthermore, in the aforementioned molecular formula, a rare earth aluminum oxide fluorescent substance of this invention shall set R to Y, and shall have a light emission peak for the range of X in 723-nm748 nm as a range of $0.001 \leq x \leq 0.005$. This fluorescent substance can set a value of X to about 0.002 still more preferably.

[0014]A rare earth aluminum oxide fluorescent substance of this luminescence shall set R to La in the aforementioned molecular formula, and shall have a light emission peak for the range of x in about 734 nm as a range of $0.001 \leq x \leq 0.005$ further again. This fluorescent substance sets the range of x to about 0.002 still more preferably.

[0015]A rare earth aluminum oxide fluorescent substance of this invention shall set R to Gd in the aforementioned molecular formula, shall set the range of x to $0.001 \leq x \leq 0.005$, and a light emission peak shall be in about 726 nm further again. This fluorescent substance sets a value of x to about 0.003 preferably.

[0016]This invention also makes the purpose a process of the above-mentioned near-infrared luminescence fluorescent substance. That manufacturing method mixes a compound containing rare earth, a compound containing aluminum, and a compound containing chromium with a flux material, uses them as a mixture, calcinates this mixture in a suitable temperature and time, and builds a fluorescent substance. In $RAIO_3 \cdot xCr$, however this formula, as for a molecular formula of the above-mentioned fluorescent substance, R contains any of Y, La, or Gd they are, and the range of x is in $0.0005 \leq x \leq 0.008$.

[0017]In this manufacturing method, a fusing agent chosen from a group who comprises a halogenide of an alkaline metal, a halogenide of an alkaline earth, and sulfate of an alkaline metal can be added into a raw material mixture which mixed a rare earth compound, an aluminium compound, and a chromium compound.

[0018]This manufacturing method calcinates a raw material mixture from about 1 hour at 1000 to about 1150 ** in the 1st step for 2 hours, and uses it as an intermediate product, and the number of it is the further 2nd, At 1300 to about 1450 **, this can be calcinated from about 1 hour for 3 hours, and can be made into a rare earth aluminum oxide fluorescent substance.

[0019]The aforementioned manufacturing method makes a crystal structure of a rare earth aluminum oxide fluorescent substance a perovskite crystal structure further again.

[0020]It can choose from a group who consists of yttrium oxide, a lanthanum trioxide, and gadolinium oxide as a rare earth oxide of a raw material mixture. 9 hydration aluminium nitrate can be used as an aluminium compound of a raw material mixture.

[0021]An aluminium compound of a raw material mixture should be used as an aluminum oxide, a rare earth oxide should be chosen from a group who consists of yttrium oxide, a lanthanum trioxide, and gadolinium oxide, and a chromium compound can be used as chrome oxide. It can be made a chromium compound with 6 hydration chromium nitrate.

[0022]In the aforementioned manufacturing method, a mole ratio of an aluminium compound mixed by raw material mixture and a rare earth compound can be made about into 0.9:1.0 to 1.1:1.0 further again.

[0023]Furthermore, this invention relates to a liquid crystal light valve which serves as a cathode-ray tube from a hydrogenated-amorphous-silicon photo conductor. It is related with a liquid crystal light valve provided with a near-infrared luminescence fluorescent substance of a rare earth aluminum oxide which has a perovskite crystal structure in a cathode-ray tube especially. In $RAIO_3 \cdot xCr$, however this formula, as for a molecular formula of a rare earth aluminum oxide, R contains any of Y, La, or Gd they are, and the range of x is in $0.0005 \leq x \leq 0.008$. In this molecular formula, a ratio of R pair aluminum can be preferably made into 1:1 **1-mol %.

[0024]Other purposes and advantages of this invention will become clear further again a rare earth

aluminum oxide of chromium activation near-infrared luminescence written in this specification, and by explaining that manufacturing method in full detail below.

[0025]

[Function]If the rare earth aluminum oxide fluorescent substance shown with the following molecular formula, especially the fluorescent substance containing the rare earth aluminum oxide of a perovskite crystal structure are used for the cathode-ray tube of a liquid crystal light valve, light will be emitted in the near infrared which suits a hydrogenated-amorphous-silicon photo conductor optically.

[0026] RAIO_3 : In xCr , however this formula, R contains any of Y, La, or Gd they are, and the range of x is in $0.0005 \leq x \leq 0.008$.

[0027]

[Example]The near-infrared luminescence fluorescent substance of this invention is manufactured in accordance with the manufacturing method of a chromium activation rare earth aluminum oxide with a perovskite crystal structure. Here, rare earth oxides are yttrium oxide, a lanthanum trioxide, and gadolinium oxide. The mole ratio of these rare earth oxides and an aluminum oxide is 1:1. Regulation of the mole ratio of the rare earth oxide ingredient and aluminum oxide ingredient in the crystal structure of a mixed oxide is performed by the usual method by adjusting a starting material to a suitable ratio.

[0028]The method of calling a single step method and the method of calling two step-by-step procedures are one of the methods of manufacturing the fluorescent substance of this invention. In a single step method, an aluminum oxide, and yttrium oxide, a lanthanum trioxide or gadolinium oxide is mixed, and the target fluorescent substance is once manufactured according to a baking process. A firing condition is good to choose out of a known method as conventional technology.

[0029]Here, two step-by-step procedures are more preferred. In two step-by-step procedures, a rare earth oxide, the hydration nitrate of aluminum, and the hydration nitrate of chromium are mixed first. As for the mole ratio of an aluminium compound and a rare earth compound, 0.9:1.0 to about 1.1:1.0 are preferred. The optimal mole ratio of an aluminium compound and a rare earth compound is about [less than / **1 mol % / of 1.0:1.0]. As for the mole ratio of a chromium compound and an aluminium compound, 0.0005:1.0 to about 0.008:1.0 are preferred. The optimal mole ratio of a chromium compound and an aluminium compound is 0.002:1.0 to about 0.003:1.0.

[0030]The hydration nitrates of aluminum are 9 hydration aluminium nitrate, and $\text{aluminum}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. As for the hydration nitrate of chromium, it is preferred that they are 6 hydration chromium nitrate, and $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Any of Y_2O_3 , La_2O_3 , and Gd_2O_3 may be sufficient as a rare earth oxide. Such each starting material can be supplied as a ready-made article.

[0031]A fusing agent may be mixed with a mixture as assistance for promoting a reaction. Usually as a fusing agent, the halogenide of an alkaline metal, the halogenide of an alkaline earth, or sulfate is used. Desirable fusing agents are sodium chloride, barium fluoride, and potassium bisulfate. The range of the quantity of a suitable fusing agent is about 100 mol % from 5-mol % to an aluminium compound. The quantity of the optimal fusing agent is about 10-mol % to an aluminium compound here. As for the purity of a starting material, it is desirable that it is not less than 99.99%.

[0032]This mixture is calcinated from about 1 hour at 1000 to about 1150 ** for 3 hours, and the rough fluorescent substance which is an intermediate product is built with the first step process. These rough

fluorescent substances are collected, and in a second stage story process, if it re-calcinates from about 1 hour at 1300 to about 1450 ** for 3 hours, a fluorescent substance available to the cathode-ray tube used with a liquid crystal light valve will be obtained.

[0033]A reaction condition can be suitably changed within the limits of this invention, and such a fluorescent substance can also be manufactured. For example, a fusing agent, calcination temperature, and firing time can be changed so that the fluorescent substance manufactured may have the particle diameter which the target liquid crystal light valve needs.

[0034]The invention written in this specification depends on having discovered that the rare earth aluminum oxide fluorescent substance of near-infrared luminescence had the light emission peak which suited the response spectrum of the hydrogenated-amorphous-silicon photo conductor (α -Si:H). Therefore, although the purpose of this invention is a fluorescent substance used for the cathode-ray tube for corresponding to the hydrogenated-amorphous-silicon (α -Si:H) photo conductor of a liquid crystal light valve optically, All the devices that use this fluorescent substance in order to obtain luminescence which corresponded to the hydrogenated-amorphous-silicon (α -Si:H) photo conductor optically are contained in the scope of this invention. Although display devices are those representation, the scope of this invention is not restricted to a display.

[0035]This invention is explained in detail based on the following example. However, the raw material of the following example and a process are taken up as an example, and do not limit this invention with such a raw material, conditions, a process parameter, etc.

[0036]With the mixing ratio of the primary example, a raw material is mixed well.

Y_2O_3 22.58 gm $Al(NO_3)_3$, $9H_2O$ 75.03 gm $Cr(NO_3)_3$, and $6H_2O$ 0.18 gm $KHSO_4$ 2.00 gm [0037]At about 1000 **, this is calcinated in the 1-hour air, and a rough fluorescent substance is obtained. If it re-calcinates at about 1450 ** for 1 hour in order to improve the performance of this rough fluorescent substance, a pink granular material will be obtained. The molecular formula of this fluorescent substance is $YAlO_3:0.002Cr$.

The mean particle diameter of this fluorescent substance particle is about 3micro.

An emission spectrum is as being shown in drawing 2.

This fluorescent substance has a peak in about 723 nm and about 748 nm, and is effective in the cathode-ray tube of a liquid crystal light valve so that drawing 2 may show. The maximum output of an emission spectrum converts chromium content [as opposed to 1 mol for $YAlO_3$] into 0.001 to 0.005 mol, i.e., mol % to $YAlO_3$, as shown in drawing 5, It turned out that it is obtained when making chromium content into 0.1 to 0.5-mol %.

[0038]With the mixing ratio of the secondary example, a raw material is mixed well.

La_2O_3 32.58 gm $Al(NO_3)_3$, $9H_2O$ 75.03 gm $Cr(NO_3)_3$, and $6H_2O$ 0.18 gm $KHSO_4$ 2.00 gm [0039]If this is calcinated by the same method as Example 1, a purple granular material will be obtained. The molecular formula of this fluorescent substance particle is expressed as $LaAlO_3:0.002Cr$, and mean particle diameter is about 3micro. An emission spectrum is as being shown in drawing 3. This fluorescent substance has a peak near 734 nm, and is effective in the cathode-ray tube of a liquid crystal light valve so that drawing 3 may show. Luminescence Specht's maximum output makes $LaAlO_3$ 1 mol, and is obtained in the range which makes chromium content 0.005 mol from 0.001 mol.

[0040]A raw material is well mixed with the mixing ratio of the 3rd example.

Gd₂O₃ 36.25 gm aluminum(NO₃)₃ · 9H₂O 75.03 gm Cr(NO₃)₃ · 6H₂O 0.27 gm KHSO₄ 2.00 gm[0041]If this is calcinated like the case of Example 1, a red granular material will be obtained. This fluorescent substance particle is expressed with molecular formula GdAlO₃:0.003Cr, and mean particle diameter is about 3micro. The emission spectrum of this fluorescent substance is as being shown in drawing 4. This fluorescent substance has a peak near 726 nm, and is effective at the cathode-ray tube of a liquid crystal light valve so that drawing 4 may show. The maximum output of an emission spectrum is obtained, when GdAlO₃ shall be 1 mol and it is in the range of 0.001 to 0.005 mol about chromium content.

[0042]The crystal structure of the rare earth aluminum oxide manufactured according to Example 3 became clear from Example 1 by X-ray diffraction. The X-ray diffraction device used here is D500 diffraction device of Siemens. This device is CuX line Chu. BU (Kalpha2=1.4505 A) Diffraction line mono- *****- TA, Singh ****- SHON counter The Siemens Kristalloflex 805 X-ray generator is provided.

[0043]When the data about each rare earth aluminum oxide of Example 1 to Example 3 and the already known data about the perovskite crystal structure of a rare earth aluminum oxide are made to correspond and it compares, it is shown that the crystal of the above-mentioned example is a perovskite type. The X-ray diffraction data to a known crystal structure is indicated on the ASTM card index. Table 1 compares the data of the X-ray diffraction pattern of ASTM about YAlO₃ with the measured value about the fluorescent substance manufactured according to Example 1. Table 1 shows that the value by the experimental data of Examples 1, 2, and 3 and the value of ASTM are mostly in agreement.

[0044]

[Table 1]

YAlO₃のX線回折パターンのデータ

YAlO ₃ ASTMカードのデータ	YAlO ₃ 実施例 1 の サンプル
3. 7 1 (3)	3. 7 1 (3)
3. 3 2 (8)	3. 3 2 (8)
2. 6 6 (7)	2. 6 8 (7)
2. 6 2 (1)	2. 6 1 (1)
2. 5 9 (5)	2. 5 9 (6)
2. 1 6 (6)	2. 1 5 (5)
2. 1 2 (4)	2. 1 2 (4)
1. 8 6 (2)	1. 8 6 (2)
() =相対ライン強度 (1 - 8, 高 - 低)	

[0045]Although the rare earth oxide of Y, La, and Gd may combine in an aluminum oxide and various chemically correct mixture ratios, the ratio of a rare earth oxide to an aluminum oxide of the chromium activation fluorescent substance of this invention is 1:1.

It has a perovskite crystal structure.

This presentation and structure are high-intensity, and they are preferred in order to obtain the light emission peak of long wavelength. Since the response-spectrum curve of an alpha-Si:H photo conductor is matched, especially the perovskite crystal structure is suitable.

[0046]The devices used by this invention in order to measure a luminescence curve are a quartz fiber light pipe and Jobin Yvon 11-20. A monochromator and Hamamatu Photonixx R446 With an optical magnification machine It is the color analysis apparatus provided with the 3124 K halogen lamp. Table 2 shows the light emission peak and relative intensity of the three above-mentioned sorts of fluorescent substances. As shown in this table, the fluorescent substance by this invention shows luminescence remarkable in a near infrared region. Since yttrium aluminum garnet $Y_3\text{aluminum}_5O_{12}$ was well known as a parent of a fluorescent substance, it built fluorescent substance $Y_3\text{aluminum}_5O_{12}:\text{Cr}$ and compared with the fluorescent substance by this invention. Although fluorescent substance $Y_3\text{aluminum}_5O_{12}:\text{Cr}$ also emits light to a near infrared region, a light emission peak's is as short as 707 nm.

[0047]

[Table 2]

クロム付活希土類アルミニウム酸化物のピーク波長と相対強度の比較

蛍 光 体 例				
	$Y_3Al_5O_{12}:\text{Cr}$	$YAlO_3:\text{Cr}$	$LaAlO_3:\text{Cr}$	$GdAlO_3:\text{Cr}$
		例 1	例 2	例 3
発光ピーク (ナノメータ)	7 0 7 n m	7 2 3 n m 及び 7 4 8 n m	7 3 4 n m	7 2 6 n m
相対強度 (%)	1 0 0	9 8	2 0	1 0 6

[0048]Europium and the chromium activation yttrium aluminum garnet ($Y_3\text{aluminum}_5O_{12}:\text{Eu}, \text{Cr}$) which have a light emission peak in the wavelength of 707 nm, In order to make an alpha-Si:H photo conductor suit optically, it is already known that it will be utilizable for the cathode-ray tube of a liquid crystal light valve. Refer to U.S. Pat. No. 5,140,499 and No. 5,202,777.

[0049]

[Effect of the Invention]According to the result shown above, it turns out that luminescence of the chromium activation rare earth aluminum oxide fluorescent substance with a perovskite crystal structure of near-infrared luminescence is more excellent as compared with luminescence of the yttrium aluminum garnet which is elegance conventionally.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-286171

(43) 公開日 平成7年(1995)10月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/80	C P M	9280-4H		
11/08	B	9280-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-196043

(22) 出願日 平成6年(1994)7月27日

(31) 優先権主張番号 08/104, 307

(32) 優先日 1993年8月9日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 玉置 寛人

アメリカ合衆国 ペンシルバニア州

17601 ランカスター オールディ ヒッ

コリー ロード 1118

(72) 発明者 マーチン ロバート ロイス

アメリカ合衆国 ペンシルバニア州

17601 ランカスター クルッキド オー

ク ドライブ 1938

(74) 代理人 弁理士 豊栖 康弘

(54) 【発明の名称】 近赤外発光の希土類アルミニウム酸化物蛍光体とこの蛍光体の製造方法並びにこの蛍光体を使用した陰極線管及び液晶ライトバルブ

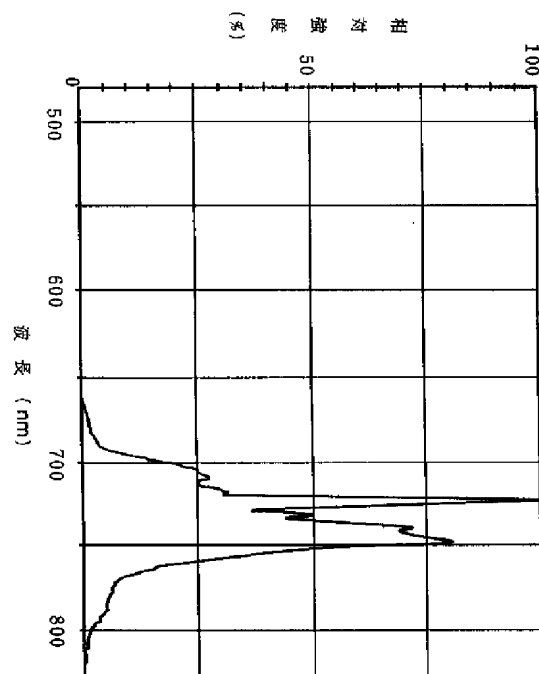
(57) 【要約】

【目的】 水素化アモルファスシリコン光導電体の応答スペクトルに効果的に適合するスペクトル出力を有する近赤外発光蛍光体を提供する。

【構成】 ペロブスカイト結晶構造をもつ、希土類アルミニウム酸化物からなる、近赤外発光蛍光体で、分子式が、

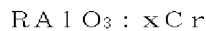
$RAlO_3 : xCr$

ただし、この式においてRはY、La、又はGdの何れかを含み、xの範囲は、 $0.0005 \leq x \leq 0.008$ にある。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ペロブスカイト結晶構造をもつ、希土類アルミニウム酸化物からなる、近赤外発光蛍光体で、分子式が、



ただし、この式においてRはY、La、又はGdの何れかを含み、

xの範囲は、 $0.0005 \leq x \leq 0.008$ にある。

【請求項2】 近赤外発光蛍光体の製造法において、希土類化合物、アルミニウム化合物、クロム化合物を混合して混合物を作り、前記混合物を焼成して、クロムを含む希土類アルミニウム酸化物とすることからなる製造法であって、前記希土類アルミニウム酸化物の分子式は、



ただし、この式においてRはY、La、又はGdの何れかを含み、

xの範囲は、 $0.0005 \leq x \leq 0.008$ にある。

【請求項3】 ペロブスカイト結晶構造を持つ希土類アルミニウム酸化物からなる近赤外発光蛍光体を含んでいる陰極線管で、前記希土類アルミニウム酸化物の分子式が、



ただし、この式においてRはY、La、又はGdの何れかを含み、

xの範囲は、 $0.0005 \leq x \leq 0.008$ にある。

【請求項4】 陰極線管と、水素化アモルファスシリコン光導電体を含む液晶ライトバルブとからなり、前記陰極線管が、ペロブスカイト構造を持つ、希土類アルミニウム酸化物からなる近赤外発光蛍光体を含んでおり、前記希土類アルミニウム酸化物の分子式が、



ただし、この式においてRはY、La、又はGdの何れかを含み、

xの範囲は、 $0.0005 \leq x \leq 0.008$ にある。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、クロム付活近赤外発光の希土類アルミニウム酸化物蛍光体、およびその製造法に関する。上記蛍光体は、液晶ライトバルブに使用される水素化アモルファスシリコン光導電体の応答スペクトルに適合する近赤外光を発光するため、陰極線管において使用することができる。

【0002】

【従来の技術】波長600nm程度以上の電磁波を出す蛍光体はすでに知られている。発光波長を600nm程度とする蛍光体は、テレビやレーダーなどのディスプレイに使用される発光材料や、ランプ用蛍光体として使用されるフォトルミネッセント材料と比較すると、実用上の価値があまりなかった。

【0003】波長600nm程度以上の発光をする蛍光体光を、光ポンピングレーザー材料を含むレーザ分野に応用することが、米国特許第3,725,811号及び第3,715,683号に記載されている。本明細書において近赤外領域と記載する、700nmから800nmの波長領域に蛍光する蛍光体が、最近、液晶ライトバルブの一部である陰極線管に使用されるようになった。

[RD スターリング等のSID インターナショナルシンポジウム ダイゼスト オブ テクニカルペーパー "アモルファスシリコン光導電体を使用したビデオレート 液晶ライトバルブ Vol. XX1, 327-329ページ 1990年 R.D. Sterling et al., SID International Symposium Digest of Technical Papers, "Video-Rate Liquid Crystal Light Valve Using an Amorphous Silicon Photconductor," Vol. XXI, pp. 327-329 (1990) ("Sterling et al.")] 参照。

【0004】液晶ライトバルブを簡単に説明すると、それは光増幅装置のことである。光増幅装置は、ハイビジョンテレビ(HDTV)や、大型映写スクリーン用として注目されてきている。液晶ライトバルブは、陰極線管、水素化アモルファスシリコン(α -Si:H)光導電体、および液晶をイメージ・アドレッシング・システム用に組み合わせたものを備えている。液晶ライトバルブは、米国特許第4,799,773号、第4,191,452号及び第4,019,807号等に開示された方法で製造できる。陰極線管に使用される蛍光体は、 α -Si:H光導電体に光学的に適した発光スペクトルのものである。装置全体の効率、蛍光体の発光スペクトルが、 α -Si:H光導電体の応答スペクトルにどれだけよく適合するかに大きく依存する。 α -Si:Hは、厚さその他の物理的パラメータ、化学的パラメータにしたがって、様々な応答スペクトルとなる。スターリング等(Sterling et al.)が用いた、 α -Si:Hの応答スペクトルの測定値を図1に示す。この測定値によって、陰極線管に使用される蛍光体は、発光スペクトルを近赤外領域とする必要があることがわかる。液晶ライトバルブの陰極線管に使用する蛍光体には、その他にも、減衰時間が短いこと、厳しい駆動条件のもとで熱的、物理的に安定であること、平均粒径が高解像度に適していること等の性質が必要とされる。

【0005】クロムは、ルビー等のアルミニウム酸化物を母体として、赤色ないし近赤外領域に蛍光することが以前から知られている。又、希土類アルミニウム酸化物ガーネットは、サマリウム、ユーロピウム、クロム等の赤色発光用付活剤に対して、好適な母体結晶であることで知られている。アルミニウム、ガーネット共付活蛍光体を、液晶ライトバルブの陰極線管に使用することについて、最近の米国特許第5,140,499号及び第5,202,777号の公報に記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】これらの公報に記載される蛍光体の発光は、従来の蛍光体に比較すると、 α -Si:H光導電体の応答スペクトルにかなりよく適合し、これを使用することにより、液晶ライトバルブの性能が改善されたと言われている。しかしながら、 α -Si:H光導電体の応答スペクトルにさらによくマッチする蛍光体が望まれている。

【0007】この発明の目的は、水素化アモルファスシリコン光導電体の応答スペクトルに効果的に適合するスペクトル出力を有する近赤外発光蛍光体を提供することにある。この発明の近赤外発光蛍光体の利点は、その近赤外領域の発光ピークが、 α -Si:H光導電体の吸収ピークにほぼ一致するという点にある。

【0008】この発明のもうひとつの目的は、液晶ライトバルブの陰極線管に使用するために必要な減衰時間を持つ、近赤外発光蛍光体を提供することにある。

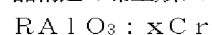
【0009】この発明の別の目的は、液晶ライトバルブの陰極線管に使用するために必要な平均粒径を持つ、近赤外発光蛍光体を提供することにある。

【0010】この発明のまた別の目的は、液晶ライトバルブの陰極線管に使用できるような、近赤外発光蛍光体の製法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上述した、この発明の目的と利点、及びそれ以外の目的と利点は、大まかには次のような構造を持つ近赤外発光蛍光体によって得られる。

【0012】次の分子式で表される、ペロブスカイト結晶構造の希土類アルミニウム酸化物。



ただし、この式においてRはY、La、又はGdの何れかを含み、xの範囲は、 $0.0005 \leq x \leq 0.008$ にある。

【0013】さらに本発明の希土類アルミニウム酸化物蛍光体は、前記の分子式において、RをYとし、Xの範囲を $0.001 \leq x \leq 0.005$ の範囲として、 $723 \text{ nm} \sim 748 \text{ nm}$ に発光ピークを有するものとすることができる。この蛍光体は、さらに好ましくはXの値を約 0.002 とすることができる。

【0014】さらにまた、本発明の希土類アルミニウム酸化物蛍光体は、前記の分子式においてRをLaとし、xの範囲を $0.001 \leq x \leq 0.005$ の範囲として、約 734 nm に発光ピークを有するものとすることができる。さらに好ましくは、この蛍光体は、xの範囲を約 0.002 とする。

【0015】さらにまた、本発明の希土類アルミニウム酸化物蛍光体は、前記の分子式においてRをGdとし、xの範囲を $0.001 \leq x \leq 0.005$ として、約 726 nm に発光ピークのあるものとすることができる。この蛍光体は好ましくはxの値を約 0.003 とする。

【0016】又この発明は、上記の近赤外発光蛍光体の製法も目的としている。その製造法は、希土類を含有する化合物、アルミニウムを含有する化合物、およびクロムを含有する化合物をフラックス材料と混ぜて混合物とし、この混合物を適当な温度と時間で焼成して、蛍光体をつくるものである。上記蛍光体の分子式は、 $RAlO_3 : xCr$ 、

ただし、この式においてRはY、La、又はGdの何れかを含み、xの範囲は、 $0.0005 \leq x \leq 0.008$ にある。

【0017】この製造方法において、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類のハロゲン化物、アルカリ金属の硫酸塩から成るグループから選択された融剤を、希土類化合物、アルミニウム化合物、クロム化合物を混合した原料混合物に添加することができる。

【0018】さらに、この製造方法は、原料混合物を、第1段階で 1000°C から 1150°C 程度で約1時間から2時間焼成して中間生産物とし、さらに第2段階で、これを 1300°C から 1450°C 程度で、約1時間から3時間焼成して希土類アルミニウム酸化物蛍光体とすることができる。

【0019】さらにまた、前記の製造方法は、希土類アルミニウム酸化物蛍光体の結晶構造をペロブスカイト結晶構造とする。

【0020】また、原料混合物の希土類酸化物として、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化ガドリニウムからなるグループから選択することができる。原料混合物のアルミニウム化合物として、9水和硝酸アルミニウムが使用できる。

【0021】さらに、原料混合物のアルミニウム化合物をアルミニウム酸化物とし、希土類酸化物を、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化ガドリニウムからなるグループから選択したものとし、クロム化合物を酸化クロムとすることができる。クロム化合物には、6水和硝酸クロムとすることができる。

【0022】さらにまた、前記の製造方法において、原料混合物に混合されるアルミニウム化合物と、希土類化合物のモル比を、 $0.9:1.0$ から $1.1:1.0$ 程度とすることができる。

【0023】さらにこの発明は、陰極線管と、水素化アモルファスシリコン光導電体よりなる液晶ライトバルブに係る。特に、陰極線管にペロブスカイト結晶構造を持つ希土類アルミニウム酸化物の近赤外発光蛍光体を備える液晶ライトバルブに関する。希土類アルミニウム酸化物の分子式は、 $RAlO_3 : xCr$ 、

ただし、この式においてRはY、La、又はGdの何れかを含み、xの範囲は、 $0.0005 \leq x \leq 0.008$ にある。この分子式において、R対Alの比は好ましくは、 $1:1 \pm 1 \text{ mol\%}$ とすることができる。

【0024】さらにまた、この発明の他の目的と利点は、本明細書に記載したクロム付活近赤外発光の希土類アルミニウム酸化物と、その製造法について、以下に詳述することによって明白になるであろう。

【0025】

【作用】下記の分子式で示される希土類アルミニウム酸化物蛍光体、特にペロブスカイト結晶構造の希土類アルミニウム酸化物を含む蛍光体を、液晶ライトバルブの陰極線管に使用すると、水素化アモルファスシリコン光導電体に光学的に適合する近赤外光を発光する。

【0026】 $RAIO_3 : xCr$

ただし、この式においてRはY、La、又はGdの何れかを含み、xの範囲は、 $0.0005 \leq x \leq 0.008$ にある。

【0027】

【実施例】この発明の近赤外発光蛍光体は、ペロブスカイト結晶構造を持つクロム付活希土類アルミニウム酸化物の製造法にしたがって製造される。ここで、希土類酸化物とは、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化ガドリニウムのことである。これら希土類酸化物とアルミニウム酸化物のモル比は、1:1である。混合酸化物の結晶構造中の、希土類酸化物成分と、アルミニウム酸化物成分のモル比の調節は、出発物質を適当な比率に調整することにより、通例の方法で行われる。

【0028】この発明の蛍光体を製造する方法には、一段階法と呼ぶ方法と、二段階法と呼ぶ方法がある。一段階法では、酸化アルミニウムと、酸化イットリウムまたは酸化ランタンまたは酸化ガドリニウムを混合し、一度の焼成工程で、目的の蛍光体を製造する。焼成条件は、従来技術として既知の方法から選ぶとよい。

【0029】ここで、より好ましいのは、二段階法である。二段階法では、まず希土類酸化物、アルミニウムの水和硝酸塩、クロムの水和硝酸塩を混合する。アルミニウム化合物と希土類化合物のモル比は、0.9:1.0から1.1:1.0程度が好ましい。アルミニウム化合物と希土類化合物の最適なモル比は、1.0:1.0の±1モル%以内程度である。クロム化合物とアルミニウム化合物のモル比は、0.0005:1.0から0.008:1.0程度が好ましい。クロム化合物とアルミニウム化合物の最適なモル比は0.002:1.0から0.003:1.0程度である。

【0030】アルミニウムの水和硝酸塩は、9水和硝酸アルミニウム、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ である。クロムの水和硝酸塩は、6水和硝酸クロム、 $Cr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ であることが好ましい。希土類酸化物は、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 のいずれでもよい。このような各出発物質は、既製品として調達できる。

【0031】混合物には、反応を推進するための補助として、融剤を混ぜてもよい。融剤としては、通例では、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類のハロゲン

化物または硫酸塩が用いられる。好ましい融剤は、塩化ナトリウム、フッ化バリウム、硫酸水素カリウムである。好適な融剤の量は、アルミニウム化合物に対し、5モル%から100モル%程度の範囲である。ここで最適な融剤の量は、アルミニウム化合物に対し、約10モル%である。出発物質の純度は、99.99%以上であることが望ましい。

【0032】第一段階工程では、この混合物を、100℃から1150℃程度で約1時間から3時間焼成して、中間生産物である粗蛍光体をつくる。この粗蛍光体を収集して、第二段階工程において、1300℃から1450℃程度で、約1時間から3時間再焼成すると、液晶ライトバルブで使用する陰極線管に利用可能な蛍光体が得られる。

【0033】なお、この発明の範囲内において、反応条件を適宜変更して、このような蛍光体の製造を行うこともできる。例えば、融剤、焼成温度、焼成時間は、製造される蛍光体が対象となる液晶ライトバルブの必要とする粒径を持つように変更することができる。

【0034】この明細書に記載される発明は、近赤外発光の希土類アルミニウム酸化物蛍光体が、水素化アモルファスシリコン光導電体($\alpha-Si:H$)の応答スペクトルに適合した発光ピークをもつことを発見したことによる。従って、この発明の目的は、液晶ライトバルブの水素化アモルファスシリコン($\alpha-Si:H$)光導電体に、光学的に対応するための陰極線管に使用する蛍光体であるが、水素化アモルファスシリコン($\alpha-Si:H$)光導電体に光学的に対応した発光を得るためにこの蛍光体を利用する装置は、すべてこの発明の範囲に含まれる。ディスプレイ装置はそれらの代表であるが、この発明の範囲は、ディスプレイに限られるものではない。

【0035】この発明は、次の実施例に基づいて詳細に説明される。ただし、つぎの実施例の原料、工程は、例として取り上げたものであって、このような原料、条件、工程パラメータなどによって、この発明を限定するものではない。

【0036】実施例1

次の混合比率で、原料をよく混ぜる。

Y_2O_3	22.58 gm
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	75.03 gm
$Cr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0.18 gm
$KHSO_4$	2.00 gm

【0037】これを約1000℃で、1時間空気中で焼成し、粗蛍光体を得る。この粗蛍光体の性能を高めるために、約1450℃で1時間再焼成すると、ピンク色の粉体得られる。この蛍光体の分子式は、 $YAlO_3 : 0.002Cr$ である。この蛍光体粒子の平均粒径は、約3 μ であり、発光スペクトルは、図2に示す通りである。図2から判るように、この蛍光体は、約723nmと約748nmにピークがあり、液晶ライトバルブの陰

7

極線管に有効である。また発光スペクトルの最大出力は、図5に示すように、 $YAlO_3$ を1モルに対するクロム含有率を、0.001から0.005モル、すなわち、 $YAlO_3$ に対するモル%に換算して、クロム含有率を、0.1から0.5モル%とする時に得られることがわかった。

【0038】実施例2

次の混合比率で、原料をよく混ぜる。

La_2O_3	32.58	gm	
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	75.03	gm	10
$Cr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0.18	gm	
$KHSO_4$	2.00	gm	*
Gd_2O_3			
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$			
$Cr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$			
$KHSO_4$			

【0041】これを実施例1の場合と同様に焼成すると、赤色の粉体が得られる。この蛍光体粒子は分子式 $GdAlO_3:0.003Cr$ で表され、平均粒子径は約3 μ である。この蛍光体の発光スペクトルは、図4に示す通りである。図4から判るように、この蛍光体は、726nm付近にピークがあり、液晶ライトバルブの陰極線管で有効である。発光スペクトルの最大出力は、 $GdAlO_3$ を1モルとして、クロム含有率を0.001モルから0.005モルの範囲にある時に得られる。

【0042】実施例1から実施例3にしたがって製造された、希土類アルミニウム酸化物の結晶構造は、X線回析によって明らかになった。ここで用いたX線回析装置は、シーメンス社のD5000回析装置である。この装置は、CuX線チューブ($K\alpha_2=1.4505$ 波長nm)、回

析線モノクロメータ、シンチレーションカウンタ、Si※
YAL O_3 のX線回析パターン※

8

*【0039】これを、実施例1と同様な方法で焼成すると、紫色の粉体が得られる。この蛍光体粒子の分子式は、 $LaAlO_3:0.002Cr$ と表され、平均粒子径は、約3 μ である。発光スペクトルは、図3に示す通りである。図3からわかるように、この蛍光体は734nm付近にピークがあり、液晶ライトバルブの陰極線管に有効である。発光スペクトルの最大出力は、 $LaAlO_3$ を1モルとして、クロム含有率を0.001モルから0.005モルとする範囲で得られる。

【0040】実施例3

次の混合比率で原料をよく混ぜる。

Gd_2O_3	36.25	gm
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	75.03	gm
$Cr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0.27	gm
$KHSO_4$	2.00	gm

※emens Kristalloflex 805 X線発生装置を具備している。

【0043】実施例1から、実施例3の各希土類アルミニウム酸化物に関するデータと、希土類アルミニウム酸化物のペロブスカイト結晶構造に関するすでに知られたデータを対応させて比較すると、上記実施例の結晶は、ペロブスカイト型であることが示される。既知の結晶構造に対するX線回析データは、ASTMカードインデックスに記載されている。表1は、実施例1に従って製造された蛍光体に関する測定値と、 $YAlO_3$ に関する、ASTMのX線回析パターンのデータを比較したものである。実施例1、2、3の実験データによる値とASTMの値とがほぼ一致していることが、表1からわかる。

【0044】

【表1】

YAL O_3 のX線回析パターン※

YAL O_3 ASTMカードのデータ	YAL O_3 実施例1のサンプル
3.71 (3)	3.71 (3)
3.32 (8)	3.32 (8)
2.66 (7)	2.68 (7)
2.62 (1)	2.61 (1)
2.59 (5)	2.59 (6)
2.16 (6)	2.15 (5)
2.12 (4)	2.12 (4)
1.86 (2)	1.86 (2)
0 =相対ライン強度 (1-8, 高-低)	

【0045】Y、La、Gdの希土類酸化物は、アルミニウム酸化物と様々な理論混合比で化合し得るが、この発明のクロム付活蛍光体は、希土類酸化物とアルミニウム★50

★ム酸化物の比が1:1であり、ペロブスカイト結晶構造をもつ。この組成と構造は、高輝度で、長波長の発光ピークを得るために好ましい。とくに、ペロブスカイト結

晶構造は、 α -Si:H光導電体の応答スペクトル曲線にマッチする為に適している。

【0046】この発明で、発光曲線を測定するために用いた装置は、石英ファイバー光導体、Jobin Yvon 11-20 モノクロメーター、Hamamatu Photonix R446 光倍率機付き 3124 K ハロゲンランプを備えた、色分析装置である。表2は、上記3種の蛍光体の、発光ピークと相対強度を示している。この表から判るように、この発明*

クロム付活希土類アルミニウム酸化物のピーク波長と相対強度の比較

蛍 光 体 例				
	$Y_3Al_5O_{12} : Cr$	$YAlO_3 : Cr$	$LaAlO_3 : Cr$	$GdAlO_3 : Cr$
		例 1	例 2	例 3
発光ピーク (ナノメータ)	707 nm	723 nm 及び 748 nm	734 nm	726 nm
相対強度 (%)	100	98	20	106

【0048】波長707 nmに発光ピークを持つ、ユーロピウム、クロム付活イットリウムアルミニウムガーネット ($Y_3Al_5O_{12} : Eu, Cr$) は、光学的に α -Si:H光導電体に適合させるために、液晶ライトバルブの陰極線管に活用できることがすでに知られている。米国特許第5,140,499号と第5,202,777号参照。

【0049】

【発明の効果】上に示した結果によると、ペロブスカイト結晶構造を持つ近赤外発光のクロム付活希土類アルミニウム酸化物蛍光体の発光は、従来品であるイットリウムアルミニウムガーネットの発光と比較して、よりすぐ※

*による蛍光体は、近赤外領域に顕著な発光を示す。イットリウムアルミニウムガーネット $Y_3Al_5O_{12}$ は、蛍光体の母体として良く知られているので、蛍光体 $Y_3Al_5O_{12} : Cr$ をつくり、この発明による蛍光体と比較した。蛍光体 $Y_3Al_5O_{12} : Cr$ もまた、近赤外領域に発光するが発光ピークは707 nmと短い。

【0047】

【表2】

※れている事が判る。

【図面の簡単な説明】

【図1】スターリング等の資料に開示されている α -Si:Hの応答スペクトル図

【図2】 $YAlO_3 : 0.002Cr$ の発光スペクトル図

【図3】 $LaAlO_3 : 0.002Cr$ の発光スペクトル図

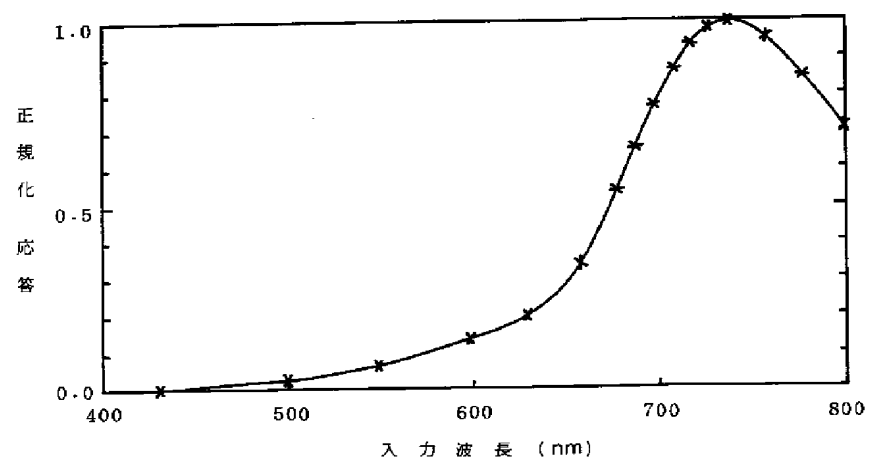
【図4】 $GdAlO_3 : 0.003Cr$ の発光スペクトル図

【図5】クロム付活希土アルミニウム酸化物の相対出力を示すグラフ

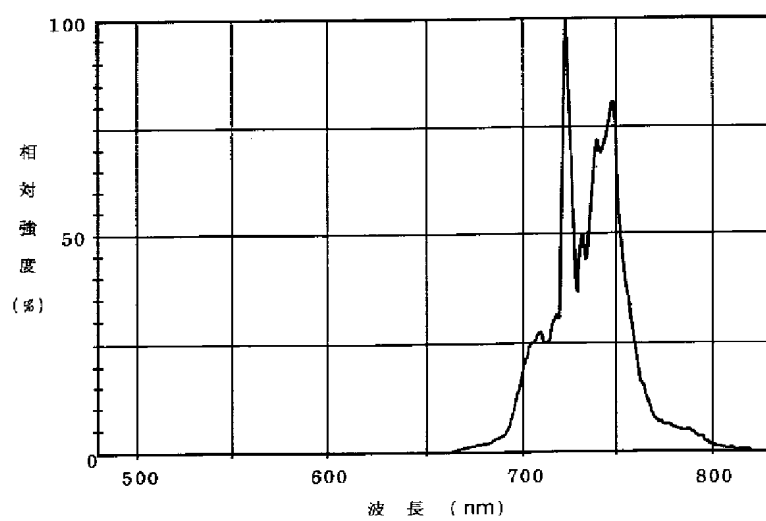
(7)

特開平7-286171

【図1】



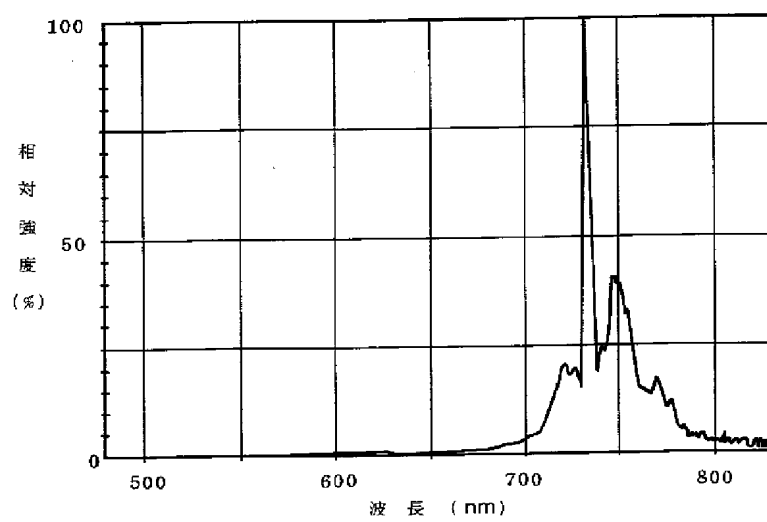
【図2】



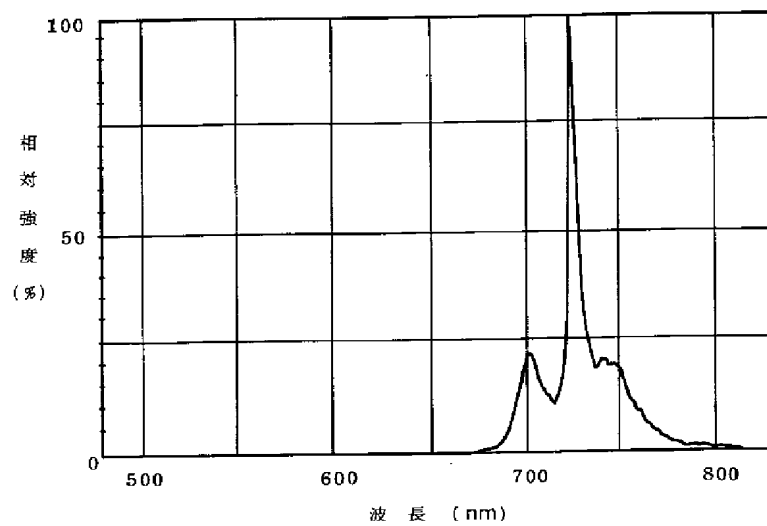
(8)

特開平7-286171

【図3】



【図4】



【図5】

